

HYDROPHOBIC, CRYSTALLINE, MICROPOROUS SILICEOUS MATERIALS OF REGULAR GEOMETRY

Publication number: JP61500843 (T)

Publication date: 1986-05-01

Inventor(s): DEFUEUSU KENISU ESU, ; ROOZENBURATSUTO EARON EE

Applicant(s): SUKOPASU TEKUNOROJII CO INC ZA

Classification:






- international: *A01K1/015; A24D3/08; A24D3/16; A24F13/06; A61F13/15; A61F5/44; A61L15/18; B01J20/10; B01J20/18; B01J29/04; C01B39/26; C07F7/02; A01K; A01K1/015; A24D; A24D3/00; A24F; A24F13/00; A41B; A47G; A61F13/15; A61F5/44; A61L15/16; B01J; B01J20/10; B01J29/00; C01B39/00; C07F; C07F7/00; C08G*

- European: A01K1/015B2; A24D3/16E; A61L15/18; B01J20/10; B01J20/18D

Application number: JP19850500290T 19841221

Priority number(s): US19830565460 19831227

Also published as:

 JP6002579 (B2)
 WO8502848 (A1)
 ZA8409851 (A)
 US4683318 (A)
 PH23590 (A)

more >>

Abstract not available for JP 61500843 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 8502848 (A1)**

New family of crystalline, microporous siliceous materials of regular geometry, which are substantially hydrophobic, and methods for their preparation. Being resistant to water sorption these materials avoid poisoning and occlusion. These minerals typically have the unit cell structure: $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_3\text{O}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑫ 公表特許公報 (A)

昭61-500843

⑬ 公表 昭和51年(1986)5月1日

⑭ Int. Cl. *

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求

子審査請求 未請求

部門 (区分) 3 (1)

C 01 B 33/28

A 24 D 3/08

A 24 F 13/06

Z-7918-4G

7235-4B

8114-4B※

(全 10 頁)

⑮ 発明の名称 規則的幾何学的形状の疎水性結晶性微孔質ケイ素物質

⑯ 特 願 昭60-500290

⑰ 出 願 昭59(1984)12月21日

⑱ 翻訳文提出日 昭60(1985)8月27日

⑲ 国 際 出 願 PCT/J584/02087

⑳ 国際公開番号 WO85/02848

㉑ 国際公開日 昭60(1985)7月4日

㉒ 優先権主張 ㉓ 1983年12月27日㉔ 米国 (U S) ㉕ 565460

㉖ 発 明 者 デフエグス、ケニス エス

米国ニュージャージー 08540、プリンストン、プロスペクト ア
グベニユ 115

㉗ 出 願 人 ザ スコパス テクノロジー
カンパニー、インコーポレーテ
ッド

米国ニューヨーク 10165、ニューヨーク、イースト 42 ストリ
ート 60

㉘ 代 理 人 井理士 佐藤 一雄 外2名

㉙ 指 定 国 A T (広域特許), A U, B E (広域特許), B R, C H (広域特許), D E (広域特許), D K, F I, G B (広域特許), H U, J P, L U (広域特許), N L (広域特許), N O, S E (広域特許)

最終頁に続く

説 明 書 の 要 約

1. 式 $SiOR$ (式中、R はアルミニウムよりも弱い点電親である置換基である) の場合部分約 1 ~ 4 個の存在によって特徴づけられる、ケイ素質格子内の無アルミニウム成分を含む、規則的幾何学的形状の疎水性孔質結晶性テクトシリケート物質。

2. R が、水素よりも弱い点電親である置換基である、請求の範囲第 1 項の物質。

3. R が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アシル、および SiR'_nX_p (式中、 R' は $C_1 \sim C_4$ アルキル、シクロアルキル、アリール、 $C_1 \sim C_4$ アシル、アラールキルおよびそれらの混合物からなる群から選択され、X はハロゲン原子または低価アルコキシ基であり、n は 0 ~ 3 であり、そして p は (3) - (n) である) からなる群から選択される置換基である、請求の範囲第 2 項の物質。

4. 無アルミニウム成分が、単位 SiR'_nX_p (式中、 R' は $C_1 \sim C_4$ アルキル、シクロアルキル、アリール、 $C_1 \sim C_4$ アシル、アラールキルおよびそれらの混合物からなる群から選択される) 1 ~ 2 個によって特徴づけられる、請求の範囲第 2 項の物質。

5. 前記成分が、アルミニウムをアルミナ質テクトシリケート格子から除去することからなる方法によ

て作られる、請求の範囲第 3 項または第 4 項の物質。

6. R が、 $C_1 \sim C_4$ 低価アルキルまたは SiR'_nX_p (式中、 R' は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、そして n は 1 ~ 2 である) である、請求の範囲第 5 項の物質。

7. アルミニウム除去後の格子 $Si : Al$ 比が、約 2.5 よりも大い、請求の範囲第 5 項の物質。

8. 格子が、本質上無アルミニウムである、請求の範囲第 7 項の物質。

9. アンモニウム塩の生成の約 20 ~ 80 % 以下である水溶液の生成を示す、請求の範囲第 1 項の物質。

10. (a) アルミニウム欠損度を天然または合成アルミナ質テクトシリケート出発物質の格子内に作り (前記成分は約 3 ~ 5 OH 部分約 4 個の存在によって特徴づけられる)、

(b) アルミニウム欠損テクトシリケートを加えて水和水を除去し、

(c) $Si - OH$ 部分を疎水性置換基と反応させ、それによって成分あたり置換部分の約 1 ~ 4 個を式 $SiOR$ (式中、R はアルミニウムよりも弱い点電親である置換基である) の部分に転化することと特徴とする、規則的幾何学的形状の疎水性結晶性物質の製造法。

11. R が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ア

シルおよび $\text{SiR}'_n\text{X}_p$ (式中、 R' はシクロアルキル、アリール、アシル、アルキル、アラルキルおよびそれらの混合物からなる群から選択され、 X はハロまたは低級アルコキシであり、 n は 0~2 であり、そして p は (3) - (n) である) からなる群から選択される置換基であり、または $\text{Si}-\text{OH}$ 部分の 2~4 個が単位 SiR'_q (式中、 q は 0~2 である) によって置換される、請求の範囲第 10 項の方法。

12. $-\text{Si}-\text{OH}$ 部分の 2 個と該導電試薬との反応が、2 個の HX 部分の脱離および単位 $-\text{SiR}_2-$ による部分の架橋を生ずる、請求の範囲第 11 項の方法。

13. R が $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ であり、または R' が $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルであり、 n は 1~2 であり、そして X はクロロである、請求の範囲第 11 項の方法。

14. 出発物質の $\text{Si}: \text{A}$ 比が、約 5:1 よりも大きい、請求の範囲第 10 項の方法。

15. アルミニウム欠損点が、アルミナ質テクトシリケートを水性媒質にさらすことによって作られる、請求の範囲第 11 項の方法。

16. アルミニウムの本質上すべてをアルミナ質テクトシリケート格子から除去する、請求の範囲第 15 項の方法。

17. (4) アルミニウムの実質的部分をアルミナ質テクトシリケートの格子域から除去して、含有

21. 請求の範囲第 1 項の物質の有効量を含有する吸収性内部芯を具備することを特徴とするベッドパッド。

22. 請求の範囲第 1 項の物質の有効量を含有することを特徴する動物飼育わら。

23. 請求の範囲第 1 項の親水性物質を含有することを特徴とするシガレットまたはパイプフィルター。

24. 親水性物質約 40~50 mg を含有する請求の範囲第 23 項のフィルター。

25. 請求の範囲第 1 項の物質を含有することを特徴とするシガレットまたはシガー包装。

≡ $\text{Si}-\text{OH}$ 部分約 4 個によって特徴づけられるアルミニウム欠損点を作り、

(b) アルミニウム欠損テクトシリケートを、格子の一体性が保持される温度において脱水し、そして媒質において脱水し、そして

(c) ≡ $\text{Si}-\text{OH}$ 部分をシロジアルキルシラン、ジアルコキシジアルキルシラン、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルカノールおよび $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルハライドからなる群から選択される誘導化試薬と反応させ、それによって点当たり前記部分の約 1~4 個を式

≡ $\text{Si}-\text{OR}$

(式中、 R は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルまたは SiR_2X (式中、 X はハロゲン原子) からなる群から選択される)

の部分に転化し、または点当たり少なくとも 6 2 個の ≡ $\text{Si}-\text{OH}$ 部分を単位 SiR'_q (式中、 q は 0~2 である) によって置換する

ことを特徴とする、テクトシリケートの親水性の減少法。

18. 導電化剤が、シクロロメチルシランまたはメタノールである、請求の範囲第 17 項の方法。

19. 出発物質が、クリノプタロライトである、請求の範囲第 17 項の方法。

20. 請求の範囲第 1 項の物質の有効量を含有する吸収性内部芯を具備することを特徴とするのむつ。

明 細 書

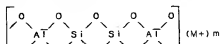
親率的幾何学的形状の親水性結晶性炭素質ケイ素質物質

技 術 分 野

本発明は、親率的幾何学的形状の親水性結晶性炭素質ケイ素質物質およびその製造法に関する。

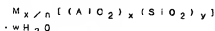
発 明 の 概 要

第 1 族および第 2 族元素、例えばカリウム、ナトリウム、マグネシウムおよびカルシウムの結晶性水和アルミナ質テクトシリケートは、天然に産出し、または実験室で合成でき、そして高度多価イオン、例えば希土類は、陽イオン交換によって、容易に導入される。製造上、これらのテクトシリケートは、酸基イオンを共有することによって互いに結合する Al_2O_3 および SiO_2 四面体の無縁にのびる三次元網目をベースとするアルミナ系「骨格」シリケートである。このような骨格または格子は、正確の幾何学を維持し、そして固式的に一般式



(式中、M+は陽イオン、例えばナトリウムまたはカリウムであり、そしてmは格子内の総陽価アルミニウムイオンの数に等しい)

によって表わされる。また、アルミナ質テクトシリケートは、実質単位格子式



(式中、Mは原子価nの陽イオンであり、wは水分子の数であり、そしてx/yは包含される特定のテクトシリケートの構造に依存して通常約1~20である)によって表わされる。和(x+y)は、単位格子内の四面体の総数であり、角型カオサイトの部分はテクトシリケートの要素組成を表わす。

炭水素、若干のテクトシリケートは、チャンネルおよび開口のクリフリングのため、液体または気体を吸収するために利用できる大きい内部表面積を示す。チャンネルは、固体の全容積を占めに貫いている。テクトシリケートの外表面は、その全表面積の大部分のみを表わす。それ故、脱炭素テクトシリケートは、それらの有隙分子サイズおよび形状に基づいて異なる分子を選択的に吸収または脱炭素するのである。このサイズ選択的収容作用は、全体的または部分的であることができる。全体的ならば、固体への第一種の拡散は全く防止でき、一方第二種の拡散は生ずる。部分的ならば、二成分系混合物の成分は、包含される排出条件に依存

して異なる速度で固体に拡散できる。

アルミナ質テクトシリケート結晶の表面との点接触のため、高極性分子、例えば水、アンモニア、アルコール類などは、低極性分子、例えば炭化水素または不活性ガスよりも一般に強く収容される。水はアルミナ質テクトシリケートによって容易に収容され、かつ堅く結合される。水分子は、蒸気および気相の両方においてダイヤモンド状格子のフラグメントに結合する強い傾向を有する。この親水性は、石油工業において加工された炭化水素などの分子と水との混合物から蒸留または気相のいずれかの水を除去するのに利用されている。少量の容量に収容された気体分子、例えば窒素、いそなどを含有するガス流も、水に対するテクトシリケートの極めて強い引力のため炭素テクトシリケートで脱炭素される。

乾燥しながら、アルミナ質テクトシリケートの親水性は、水を含有する混合物から極性の低い物質を選択的に除去するのにこれらの物質を使用することを助けている。例えば、ヒトの排泄物から害しい量の毒アンモニアを除去するであろうテクトシリケートは、おむつまたはベッドパッドにおける実用性を発現するであろう。おむつまたはベッドパッドにおいて、テクトシリケートは、少なくとも部分的にアミノアパレンを防止し、このようにしてアンモニア皮膚炎(おむつかぶれ)を防止するように作用するのである。このよ

うな物質は、造紙の動物または家庭ペットの排泄物を収容するのに使用されるものなどの管轄中の成分としても有用である。天然炭素テクトシリケートおよび合成テクトシリケートの両方は、イオン交換によって脱炭のヒートおよび動物の廃物から窒素質成分を除去するために使用されているが、多量の水の存在下において脱炭アンモニアを除去するという問題は、解決されていない。バルホルダー、米国特許第3,935,363、363年明細書参照。アンモニア分子以上の水分子の優先的収容は、アンモニアを収容するテクトシリケートの能力を急激に低下させる。

テクトシリケートを収容物として使用して大きいフレーザー柱と分子を壁中に挿しながタバコの煙から一酸化炭素を除去する量または、以前から知られている。しかしながら、この目標の実現は、タバコの煙の成分でもありかつテクトシリケート開口を迅速に充填し、それによって有意量の一酸化炭素の収容を防ぐ水蒸気の優先的収容によって更に失敗している。この問題を防止しようとする1つの試みは、米国特許第3,658,069号明細書に開示のようにテクトシリケートからの上記の煙成分に置かれた吸水性物質の使用を包含する。金属触媒も、テクトシリケートに導入されて例えば一酸化炭素と二酸化炭素に酸化するか石炭酸供給源の水蒸気添加およびクラッキングを触媒作用する。このような触媒担持テクトシリケートも、

脱炭素を通しての水による失活および触媒脱炭素を受けやすい。例えば、米国特許第2,013,476号明細書参照。

親水性のテクトシリケート物質は、他の分子種に対して選択力および活性を維持しながら水収容に對して低活性であることによって、これらの被覆および吸着問題を克服するであろう。このような親水性テクトシリケートは、水性炭素原料から不純物を除去し、並びに吸入性炭素による失活から保護するのに有用である。

発 明 の 開 示

従って、本発明の目的は、他の分子に対して有用な親和力と保持しながら水収容に抵抗する親水性テクトシリケートをベースとする物質を提供することにある。

本発明の別の目的は、減少された親水性、好ましくはアンモニアを吸収する物質の力よりも低い親水性を示しながらアンモニアを強く収容するであろう親水性テクトシリケートをベースとする物質を提供することにある。

本発明の目的は、実質的部分のアルミニウムを天然または合成アルミナ質テクトシリケートの格子点から除去してテクトシリケートのシリカ質格子内に反応性格子点、好ましくは一価酸素(≡SiOH)₄のヒドロキシ含有率を低減させることを含む反応性によ

て製造される両水性テクトシリケートによって達成されている。得られたアルミニウム欠型テクトシリケートは、例えば加熱して反応点を破壊せずに、またはさらなければ透過せずに水和水を滲み出すことによって脱水される。次いで、得られる物質は、脱水化されて水酸基を所定の部分(前記部分はアルミニウムまたは好ましくは水酸基よりも弱い点置換である)で置換する。本発明に従っての通常の該アルミニウム化、脱水および脱水化条件の選択は、微孔質結晶性でありかつ苛性の露出条件下で水に対してよりもアンモニアに対して強い親和力を示す新規性種の両水性物質を生成する。置換基に関してここで使用される「より弱い点置換」なる用語は、より強い点置換を有すること、そして/または電荷が弱はる(a)アルミナ質テクトシリケート中のアルミニウム欠、(b)アルミニウム除去の結果として形成されるヒドロキシル基における電荷分布よりも大きい格子容量にわたって分布されていることと定義される。

図面の簡単な説明

第1図は本発明のテクトシリケートの調製法を示す図である。

本発明を実施するための最良の形態

本発明の両水性物質は、格子シリル水酸基、好まし

くはテトラ配位「ネスト」配置内のものを反応させてヒドロキシルネストを有する部分、好ましくはアシル、アルキルまたはシリル基で置換することによって生成される。好ましいシリル基は、一般式 $Si(R')_nX_p$ (式中、 n は0-3であり、 p は(3)-(n)であり、 R' はアリール、アルキル、アシル、アラキル、シクロアルキルおよびそれらの混合物からなる群から選択され、そして X はハロゲンまたはアルコキシ基である)のものである。好ましいアシル、アルコキシおよびアルキル基は、低価アシル、アルコキシまたはアルキル基、例えば C_1-C_4 アルキル、アルコキシまたはアシル基(付随基および置換基の両方)である。好ましくは、 n は1-2であり、そして X はクロロである。

このようにして調製されるテクトシリケートは、まず、好ましくは水性酸液での処理によって限アルミニウム化されてシリカ質格子内に所要の反応点を形成する。次いで、それらは、脱水されて、これらの反応点を露出する。すべてのテクトシリケートは、若干の付随的な構造的水酸基(OH)を包含することがあるが、有用な脱水度を付与するのに必要程度に化学調製を許すに十分な水酸基は、存在しない。従って、両性テクトシリケートは、まず、処理されて格子水酸基の数を増大しなければならず、次いで脱水されて開孔の化学調製用に有的な水酸基を形成すべきである。

本発明の方法の一般反応式は、第1図に示されるように図示される。ヒドロニウムイオンによるテクトシリケートの金属陽イオンは(M⁺)の置換は水性酸へのテクトシリケートの露出によって容易に達成される。第1図に示されるように、出発物質Iの $Si-O-A$ 結合は、容易にプロトン化し、そして解離して構造IIによって示されるように格子内にアルミニウムを含むヒドロキシル点を有する。ケル(米国特許第3,682,996号明細書)は、型I点のシリル化、即ちトリメチルシリル($HSi(CH_3)_3$)への露出によって構造IIIのシリル化アルミニウム含有物質を生成することを開示している。ケルは、型IIIのシリル化ゼオライトが型IIの酸「水素」ゼオライトよりも約40%少ないシクロヘキサン、 n - n ヘキサンおよび水を吸収することを開示した。しかしながら、ケルは、選択性優先の酸化を報告していない。

ケル開孔アルミニウム比($Si:A$)約5より大を有するアルミナ質テクトシリケートは、格子一様性の損失なしにほとんど全く限アルミニウム化される。R. M. バラーおよびM. B. マッキー、Chem., 42, 1481 (1964) 参照。このことは、水性酸でのアルミナ質テクトシリケートの長期浸漬によって達成されている。限アルミニウム化は、構造IVに図示されるように、約4層の $Si-OH$ 部分からなるテトラ配位ヒドロキシル化

ネストを有するテクトシリケートを有すると考えられる。これらの限アルミニウム化は、「エキソアルミニウム化」と点称される。

構造IおよびIVの両方の両性テクトシリケート物質は、アルミニウム除去のための格子電荷の絶対的数値のための低下した両水性を示すと予想されるであろうが、残りのアルミニウム原子と金属化された水素原子および/または置換シリル水酸基($SiOH$)への水素結合によって水を固定して吸着すると予想されるであろう。アルミニウム含有または限アルミニウム化テクトシリケートを比較的低温、即ち約100-200°Cで好ましくは真空の存在下において加熱することは、開孔から水和水を蒸発することによって吸着用の開孔およびチャンネルをクリアする。限アルミニウム化テクトシリケートを高温、即ち約400-500°Cにさらすことは、限ヒドロキシル化および新しい $Si-O-Si$ 結合の形成によってヒドロキシルネストの部分または全破壊のいずれかを生ずる。N. V. チェンは、J. Phys. Chem., 20, 60 (1976) において80より大きい $Si:A$ 比を有する限アルミニウム化モルデン沸石が1または12mmHgの圧力において水蒸気を吸収しないであろうことを報告している。

ネストとシリランとの反応によって格子アルミニウムをケイ素で置換しようとする苛性の試みは、不成功で

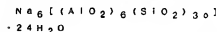
あつた、構造Ⅴ ($R=SiH_3$, $x<4$) のテクトシリケートを生成する若干のネストシリル化の発見も報告している R. M. パーラーおよび J. C. トロムベ, J. C. S. Farraday 74, 1871 (1978) 参照。他は、ネスト水素が第1期の構造Ⅴ中に存在する水素源よりもシリル化に対して反応性ではないことも報告した。シリル化テクトシリケートの親水性は、測定されなかった。

本発明で出発物質として利用されるアルミナ質テクトシリケートは、天然または合成起源またはそれらの混合物の結晶性、非晶質および混合結晶性非晶質テクトシリケートを包含できる。本発明で有用な水不溶性結晶性テクトシリケートは、最も狭い孔径約3~13Åの架橋シリネルを有するものである。以下、この孔径は、孔径と称されるであろう。本発明で有用な非晶質水素物質を特徴づける好ましい孔径は、約3~10Å、最も好ましくは4~8Åである。所定のテクトシリケートの孔径は、シラン、アルコールなどの置換物質を入れるのに十分な程大きくなければならないが、望ましくない液体または気体成分、即ち芳香族化合物、ケトン、複素環式化合物などの導入を阻止するのに十分な程小さくなければならない。約4~13Åの範囲内の孔径を有するテクトシリケートは、小さいガス状元素および化合物、例えば水 (運動半径 σ 2.65Å)、一酸化炭素 (σ 3.76Å)、

二酸化炭素 (σ 3.30Å) およびアンモニア (σ 2.60Å) を容易に入れる。

最も有用にアルミナ質テクトシリケート出発物質は、好ましくは約5:1よりも大きいシリル基対アルミニウム比を有するであろう。約5:1のシリル基対アルミニウム比を有するテクトシリケートは、親アルミニウム時にそれらの構造一様性を失う傾向がある。

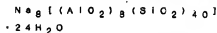
特に好ましい種類のアルミナ質テクトシリケート出発物質は、天然産クリノプロタイトである。これらの鉱物は、典型的には単位セル構造



(式中、ナトリウムイオン含量 ($Na+$) は部分的にカルシウム、カリウムおよび/またはマグネシウムなどによって置換される)

を有する。好ましい変種中のケイ素アルミニウム比は、5よりも大きく、最も好ましくは約8よりも大きい。孔径は、約4.0~6.0Åの範囲内である。クリノプロタイトは、通常中で約700°Cに安定であり、そして親アルミニウム時にその構造一様性を維持する。

出発物質として採用される他の天然産アルミナ質テクトシリケートは、典型的には単位セル構造



(式中、カルシウムおよびカリウム陽イオンはナトリ

ウム陽イオンの一部分と代替できる)

を示すモルデン型である。孔径は、約3.5~4.5Åの範囲内である。ケイ素対アルミニウム比は、一度に5.0よりも大きく、若干の試料においては10よりも大きいことができる。他のアルミナ質テクトシリケート、例えばフェリエイトまたはエリオナイトも、有用に出発物質を与えるであろう。

天然産アルミナ質テクトシリケートは、それらの低コストおよび多量の入手性のため好ましい出発物質であるが、天然テクトシリケートの合成量限およびそれらの調製は、本法において等価の実用性を有するであろう。例えば、ノートン・カンパニーから入手可能な合成モルデン群石 (登録商標ゼオロン (Zeolon)) は、本発明で使用するのに許容可能な出発物質であろう。また、性質上均等性を有していない他の合成多孔質テクトケイ酸塩は、許容可能な出発物質として役立つことができた。

本発明の親水性物質の生成は、通常、3工程: (1) 親アルミニウム化、(2) 親水および(3) 適切なアルキル化、アルキル化またはシリル化用での調整を経て進行するであろう。

親のアルミナ質テクトシリケートの親アルミニウム化は、既知上周知である。例えば、R. M. パーラーおよび M. B. マッキーは、Canadian J. Chem., 42, 1482 (1964) におい

て異なる濃度の水性溶液中で処理を達成することによってクリノプロタイトを完全に親アルミニウム化することを報告した。本法においては、選別された微粉砕アルミナ質テクトシリケートを濃度、すなわち濃度2~10N水性溶液中に約1~3時間浸すことを包含する後処理が、好ましい。他の酸、例えば硫酸、硝酸またはリン酸が若干の場合には有用であることがあるが、好ましい酸は3~7N濃度である。

若干の場合には、周囲条件下での親アルミナ質テクトシリケートの処理を通しての水溶性のパーコレーションを包含する後処理は、満足であることが見出されている。好ましくは、テクトシリケート出発物質は、約25よりも大きい Si:Al 比、好ましくは100を超える比、例えば約150~300の比に親アルミニウム化され、そして最も好ましい条件下においてはX線ケイ光によって測定したときに本質上同様のシリル基対アルミニウム比を保持しないであろう。

次に、親アルミニウム化親テクトシリケート物質は、加熱されて大部分の結晶の水と水を除去し、そして残りのシリル基を疎水化にさらす。加熱は、重しいシリル基および後述の反応点の損失を生じさせずに実質的脱水を行うに十分な温度において行われる。典型的には、親アルミニウム化物質は、約100~200°Cに好ましくは減圧下で約10~40時間加熱される。常温で無処理に付されているテクトシリケ

トに対する溶解、即ち500〜600℃の溶融の研究は、実際の疎水性が溶解物質に比較して試料によって示されたが、溶解性が疎水性を要には増大しなかったことを示した。

従来、例えば、約100〜200℃での熱固水液、脱アルミニウム化脱水物質は、冷却せられ、次いで疎水化試薬にさらされる。疎水化試薬は、反応して内部格子シリル-水素結合を官能化し、それらの大部分は第1段に図示するように単位構造内のテトラ配位ネスト中に存在していると考えられる。無アルミニウム点(「エネソアルミニウム点」)を疎水化試薬にさらした後、ネスト点は、約1〜4の(Si-OR)単位(式中、Rは1〜3個のハロゲン、アルコキシルアルキル、アリール、アルキルまたはシクロアルキル置換基で置換されたアルキル、アリル、またはシリルであり、そして格子シリルオキシに直接結合されるかR基のケイ素原子に結合されるかのいずれのアルキル、アルコキシまたはシリル基は、好ましくはC₁〜C₄アルキル、アルコキシまたはシリル基である)を含むであろう。

ネストシリル-水素結合の水素原子を置換基Rで置換するのに有用な試薬(RX)は、水素置換アルキル化、アリル化またはシリル化するのに有用であることが有機化学で既知である広範囲の試薬を含む。このような試薬は、一般にI、T、ハリソン等によって

〜C₄アリル、アルキルおよびそれらの混合物からなる群から選択され；そしてXはハロゲン原子、即ちCl、F、I、Brまたはそれらの混合物、または低級アルコキシ基である)として導入するのに使用できる。

また、二、三または四官能シリル化試薬は、単一ネスト内の2〜4個の-Si-OH基と反応して、損失するアルミニウム原子を架橋置換SiR'。q(式中、qは0〜2である)で官能的に置換し、このようにしてアルミニウム欠量点を1〜2個のケイ素原子で架橋することができ、この反応は、2〜4個のHX基の置換およびO-Si-Oブリッジの形成によって生ずるであろう。例えば、ジメチルシクロロシランが格子シリル水素基(≡SiOH)と反応されるときは、低級置換、例えば≡SiOSi(CH₃)₂Clまたは≡SiOSi(CH₃)₂OSiは、ネストに導入される。勿論、メチル基は、R'によって置換される基のいずれでも置換でき、そしてClは、別のハロゲン原子により、またはアルコキシ基により置換できる。

Si(R')₃単位を導入する典型的な一官能シリル化試薬は、トリメチルクロシラン、トリメチルフルオロシラン、ジメチルイソアロピルクロシランなどを包含する。好ましい二官能シリル化剤は、ジハロシアルキルシラン、例えばジクロロジメチルシランお

Commandium of Organic Synthesis Method, ウィリー・インタサイエンス、ニューヨーク(1971)、第124

頁〜第131頁に開示されている。その開示をここに参照して導入する。好ましい試薬は、低級C₁〜C₄アルコanolまたはC₁〜C₄アルキルハライド、例えばメタノール、エタノールなどまたは塩化メチル、ヨウ化メチル、塩化エチル、臭化ブチルなどを包含する。低級C₁〜C₄アルコanolは、加圧下で未希釈または無質の存在下のいずれかでテクトシリケートと熱的に反応されるときに、試薬剤として特に有効であることが見出されている。他の有用なアルキル化試薬は、C₁〜C₄ジアゾアルカンを含む。

ネスト水素置換、ケテン、例えばケテンそれ自体またはアルキルまたはフルアルキルケテン、例えばジメチルケテンにさらすことによってアリル化される。シリル-水素結合とケテンとの反応は、SiOR部分(式中、Rはアセチルである)を与え、一万ジメチルケテンとの反応は、ジメチルアセチルとしてRを導入する。

各種のシリル化試薬は、置換シリル置換基をテクトシリケートネストに導入するのに使用でき、即ちRを(Si(R'))_nX_p(式中、nは0〜3であり、pは(3)-(1)であり、R'はC₁〜C₄低級アルキル、C₅〜C₇シクロアルキル、アリール、C₁

およびフルコキシ(フルアルキル)シラン、例えばジエトキシフルメチルシランを含む。三および四官能シラン、例えば四フル化ケイ素、テトラクロシラン、およびトリフルオロメチルシランも、本発明のテクトシリケートを疎水化するのに使用される。

無アルミニウムを脱テクトシリケートとシリル化試薬との反応は、前記物質を試薬と直接または使用中で接触することによって行われる。好ましくは、好適な溶媒中の逐次的シリル化試薬は、テクトシリケートでスラリー化される。加熱および/または真空乾燥は、テクトシリケートおよびシランの反応性に応じて必要なら使用される。

ガス状ヘキサメチルシランは、フェニエア等のAnon. Chem., 48, 2289(1976)の方法に従って格子水素基と反応されてトリメチルシリル基をネストに導入できる。その開示をここに参照して導入する。

本発明の方法は、低極性分子、例えばアンモニアに対して高亲和力を維持しながら水に対して大幅に減少された親和力を示す疎水性微孔質結晶性ケイ素質物質を容易に与える。テクトシリケートの疎水性または親水性減少は、所定の一定の露出条件下でのテクトシリケートの単位当たりの水の吸収(保持容量)によって定量化される。観察される水の減少が一般の保持の減少と対立して疎水性によることは、蒸発可能な保

性または低い極性の同様の大きさの分子、例えばアンモニア、窒素、メタンまたは二酸化炭素の原料を測定することによって確立される。これらの一般的な技術の使用によって、本発明の炭酸化法は、炭酸化工程前ではあるがテクトシリケートが炭処理されかつ加熱によって炭酸化に向けて活性化された後に観察される吸収能力よりも追加の10～50%、好ましくは約15～45%減少される膨張力に対する能力(保持(STPでH₂Oml/物質g)によって測定したとき)を示す多孔質結晶性ケイ素物質を与える。アンモニア蒸気保持が参照として使用されるときは、炭酸化物質への水蒸気の吸収は、アンモニアの吸収の約20～80%以下であり、そして多分かなりより少ない。別当的に、アンモニアおよび水の両方とも、保持容積を測定するために使用される気固クロマトグラフィー条件下でアルミナ質テクトシリケートのカラム-9当たり200mlよりも多い蒸気の保持容積を示す。炭処理または炭酸化されていない加熱炭水または炭酸化されていない加熱炭水または水和テクトシリケート試料上に不可逆的に吸収される。

本発明は、以下の例を参照することによって更に例示される。

以下の6つの方法は、クリノプロライトの性質を定性するために使用された(Hector, Cal. N. L. Industries)。

焼却中において、10mmHg未満で150℃に20時間加熱した。真空加熱後、物質を周囲圧力で150℃において貯蔵した。

方法H2 - 高い熱処理

炭酸テクトシリケート(クリノプロライト)の約10gを石英製の250mlのビーカーに入れ、そして550℃において周囲圧力で14時間加熱し、次いで150℃の真空中に於て周囲圧力で貯蔵した。

方法D1 - シリル化

ピリジンを水酸化カリウムペレット上で24時間放置させ、次いで酸化バリウムから蒸留し、そして4Aモレキュラーシーブ上で貯蔵した。トルエンをナトリウム金属上で3日間蒸溜し、次いで蒸留し、そしてリンゲ型4Aモレキュラーシーブ上で貯蔵した。ピリジン20%、タクロジメチルシラン15%およびトルエン65%の炭素混合物を調製し、そしてモレキュラーシーブ上で貯蔵した。

種気体昇降、凍結溶融器、およびアルゴン入口付きの250mlの丸底フラスコを乾燥アルゴンでフラッシュし、そして炭酸テクトシリケート10gを仕込み、その従前記炭素混合剤100mlを添加した。得られたスラリーを20時間蒸溜した。反応後、炭酸テクトシリケート物質を伊通によって分離し、そして乾燥トルエン、メタノールで洗浄した。物質をメタノール中で少なくとも2時間蒸溜し、伊通によって回収

方法A1 - 炭酸洗淨

テクトシリケート、即ちクリノプロライトをジョーシ群の中で洗浄し、次いでブラウン炭酸粉中で炭酸粉した。炭酸粉物を50～100メッシュの金属網ロタップ(Rotap)で篩過し、そして篩目2インチ、長さ3フィートの登録標バリエックステン2/3充填するのに使用した。粉末状物質をガラスウールプラグで所定位置に保持した。温度(6N)40ℓを27℃において約9ml/分の速度で完成カラムに流した。炭酸処理物質を、カラム容積の3倍の蒸留水でフラッシングすることによって洗浄し、次いで炭酸した。このように処理されたクリノプロライト(Hector, Cal.)は、炭酸性であり、そしてSi:A1比約30を示す。

方法A2 - 硫酸洗淨

方法A1から準備された炭酸性物質(225g)を2.0ℓの丸底フラスコに入れ、そして6N HCl 2.0ℓを添加した。スラリーを室温で2.0時間加熱した。白色固体を真空伊通によって回収し、そして酸イオン水で繰り返し洗浄した。このようにして処理されたクリノプロライトのSi:A1比は、約212であった。

方法H1 - 湿相無熱処理

炭酸テクトシリケート(クリノプロライト)の約10gを250mlのビーカーに入れ、そして真空乾

し、そして周囲条件下で貯蔵した。

方法D2 - メテル化

炭酸粉約5.0gをタメノール約50mlを有する調製ボンベに入れた。ボンベを密封し、220℃に4～12時間加熱した。ボンベを25℃に冷却し、そして物質を伊通によって回収した。

ガス保持容積の測定

処理された炭酸テクトシリケートをシリル化ガラスカラム(内径0.125インチ、外径0.25インチ)に真空充填し、そしてシリル化ガラスウールのプラグによって保持した。カラムをガスクロマトグラフの炉内に挿入した。注入口を200℃に維持し、検出器を250℃に維持し、そしてカラムを45～50℃の範囲コンディショニング温度に10～30分間維持した。検出フィラメント電流は150mAに保ち、そしてキャリアーガス(He)入口圧力は60psigであった。ガス注入(75～125μℓ)を周囲圧力より4～7psig高い圧力で行い、そして液体注入は1～2μℓを有していた。水およびアンモニア保持容積を200℃のカラム温度で測定した。これらの条件下で、アンモニアは不可逆的に吸収された。結果をK(STPにおける吸収ガスマル/吸収剤μℓ)として表わした。

前記方法の各種の組み合わせによって調製される多量の炭酸性ヘクター・カリエル・クリノプロライト

イトの性質を、真Iに照應する。すべての場合、方法を表記の順序で行うか省略した。ケイ素：アルミニウム比をエネルギー分散X線分光測定（トラコーラ・スベクターレス・モデル440、トラコーラ・ナザン2000アナライザー）によって測定し、データの還元をプログラムスーパーML（トラコーラX線インコーレーテッド）を使用して達成した。

表 I

例	処 理	K(H ₂ O) ¹	Si/Al ¹	全炭素 分析(%) ⁴
1	なし	>200	10.00	0.28
2	A ₂ H ₄ D ₂	21	高 ²	0.59
3	A ₂ H ₄ D ₁	27	高 ²	0.52
4	A ₂ H ₄ D ₀	36	211.67	0.12
5	A ₁ H ₄ D ₂	58	39.58	0.52
6	A ₁ H ₂ D ₀	59	6.93 ³	0.30
7	A ₁ H ₂ D ₁	64	32.66	0.53
8	A ₁ H ₄ D ₁	79	33.00	2.37
9	A ₁ H ₄ D ₀	93	34.43	0.38
10	A ₁ H ₆ D ₂	129	33.56	0.29
11	A ₁ H ₆ D ₀	>200	10.82 ³	N. T.
12	A ₁ H ₆ D ₁	>250	39.01	2.90
13	A ₁ H ₂ D ₂	>570	6.8 ³	0.36

れたときには親水性の増大が例6の物質の場合には顕著されず、むしろ減少が観察されたことを示す。例6の物質の場合に観察された親水性に影響を及ぼす炭素化の失敗は、有用の炭素洗浄によって形成されるヒドロキシル基または他の反応性の基团によるものと考えられる。更に、例8と7との比較、9と6との比較は、その他の点では互に類似された基料の場合に、高い炭素量（H₂）がメチル化またはシリル化のいずれかが試みられたときに著しく低い炭素量を生ずることを示す。このことは、濃縮・炭化と炭素処理の組み合わせによって活性基の増強および保存を包含する環境の更なる改良を要する。炭素洗浄された親水（加熱により）されていない物質の試みられたシリル化（例12）は、多分、水和水による反応点の阻害のため、例11の物質の親水性を増大しなかった。同一物質のメチル化は、親水性の中間的増大を生じた（例10）。

例3および2の親水性増強物質も、X線透過によって検出可能な格子アルミニウムを有してゐらず、真の結果が登録標準シリカライト（ユニオン・カーバイド）の場合に予想されかつ観察された。このことは、透過洗浄条件が格子アルミニウムを除去しかつ炭素化に有効である反応性ヒドロキシル含有基を生ずるのにも有効であるという推定を与える。格子アルミニウムの除去はそれだけでクリノプロライトの親水性

1 STPのml/g: K(NH₃) はすべての場合に>200であった。

2 格子A1は、これらの物質においては検出されなかった。

3 炭素分析結果は、多分、炭化装置による。

4 テネシー州ノックスビルのガルブレイス・ラボラトリーズ、インコーポレーテッド

表Iに表された結果から、観察または推定洗浄とその他の高または低炭素加熱との組み合わせは、異なる炭素化工程なしでネクトシリケートの親水性を著しく増大することが一般にわかる。炭素は、炭素で洗浄された後で150℃で加熱された基料（A₂H₄D₀、例4）の場合に最も顕著である。しかしながら、例3および2は、親水性の更なる著しい増大がそれらの物質のシリル化またはメチル化によって達成されることを実証する。全炭素量も、これらの物質において各場合に400%以上だけ増大される。同時に、親水性の増大は、炭素洗浄に付され、次いで150℃の加熱に付された例9の物質のシリル化（例8）またはメチル化（例5）の場合に観察される。例3および2の物質と対立してこれらの物質で観察される水に対するより大きい吸着力は、より強い親アルミニウム化条件にさらされた2つの物質におけるより高度反応性の、即ちシリル基の存在を反映すると考えられる。

しかしながら、例7および13は、炭素化が試みら

る著しく増大するに相当であり、そして、事実、包含される親水性に寄与する主なものであるが、例8、3、5および2から、親水性は、この一例の処理炭素の場合には更なるシリル化またはメチル化によって最適化されることが明らかである。著しい炭素効果は、Si:Al比が約25を超えるときには顕著な物質および非炭素化物質の両方において一般に観察される。

産業上の利用可能性

例8、3、5および2に従って調製された親水性物質は、固相ヒトまたは動物排泄物から著しい量のアンモニアを吸収し、そして炭素使用された物質、例えば非炭素化ネクトシリケート、フィロシリケート粘土、シリカゲルなどよりも有効に吸収すると予想されるであろう。この目的のために、新炭素質は、おむつ、パッドパッドなどに、炭素または水分透過性面室内または布製マニッシュ全体にわたって分布された状態のいずれかで配合される。例えば、典型的には天然または合成繊維の吸収性、透過性トップまたは内層シートおよび液体不透過性バックまたは外部シートからなるパッドパッドまたは使い捨ておむつの場合には、本発明の有用な新炭素質が、使い捨ておむつの吸収性に配合される。アンモニア吸収剤の使用量は、おむつがまたは炭素使用に意図されるかどうか；使用者の年齢に応じて約1%~50%、好ましくは約

